

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-017836

(43)Date of publication of application : 20.01.1989

(51)Int.Cl.

C22C 26/00

C04B 35/52

C22C 1/05

(21)Application number : 62-173386

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 10.07.1987

(72)Inventor : KUME MASAICHI
YOSHIDA HARUO
SUZUKI KAZUTAKA
TAZAKI YOSHIO
IKUTA SHIRO
ISHIKAWA MASAMITSU
MACHIDA MITSUhide

(54) DIAMOND SINTERED BODY AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily produce a diamond sintered body while preventing the graphitization by uniformly coating specific elements on diamond material powder grains by a PVD method and sintering the same under ultra high pressure and temp.

CONSTITUTION: In the production of the diamond sintered body, the transition metals having high melting point of the 4a, 5a and 6a group in a periodic table as well as B and Si are uniformly coated on the surface of the diamond material powder grains at 6W0.1% volume ratio by the PVD method and the grains are thereafter sintered at the ultra high pressure and temp. in the stabilizing area of diamond in the state of powder or as press molded. By this method, the diamond sintered body contg., by volume, 94W99.8% diamond and the balance consisting of the carbides of the above-mentioned transition metals, B and Si can be obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-17836

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月20日

C 22 C 26/00

C 04 B 35/52

C 22 C 1/05

3 0 1

6735-4K

B-7158-4G

P-7511-4K

審査請求 有

発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ダイヤモンド焼結体及びその製造法

⑯ 特 願 昭62-173386

⑰ 出 願 昭62(1987)7月10日

⑱ 発 明 者 桑 正 市 愛知県津島市鹿伏兎町字二之割150の2
 ⑱ 発 明 者 吉 田 晴 男 愛知県名古屋市北区尾上町1番地の2 尾上団地第5号棟
 第1406号室
 ⑱ 発 明 者 鈴 木 一 孝 愛知県名古屋市北区中丸町1-1 中丸団地2-203
 ⑱ 発 明 者 田 崎 義 男 愛知県名古屋市北区福徳町5-47
 ⑱ 発 明 者 生 田 史 朗 愛知県小牧市大字小木3949番地の135
 ⑱ 発 明 者 石 川 正 光 愛知県名古屋市守山区太閤2丁目2番10号
 ⑱ 発 明 者 町 田 充 秀 愛知県名古屋市守山区大字森孝新田字白山350番地の48
 ⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
 ⑳ 指定代理人 工業技術院 名古屋工業技術試験所長

明 細 書

1. 発明の名称

ダイヤモンド焼結体及びその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 体積で 5~0.1% の周期律表第 4a, 5a または 6a 族の遷移金属、ホウ素、若しくはシリコンが均一にコーティングされたダイヤモンド原料粉体粒子を超高圧高温下で焼結せしめてなる焼結体により構成され、ダイヤモンドを体積で 94~99.8% 含有し、残部が上記コーティング材料の炭化物からなるダイヤモンド焼結体。

2. ダイヤモンド原料粉体粒子表面に、物理的蒸気凝縮法により周期律表第 4a, 5a または 6a 族の遷移金属、ホウ素、若しくはシリコンを均一にコーティングし、これを粉末状で、若しくは型押成形後、ダイヤモンドの安定領域の超高圧高温下で焼結せしめることを特徴とするダイヤモンド焼結体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新しいダイヤモンド焼結体及びその製造法に関するものである。

〔従来の技術〕

ダイヤモンドは、共有結合に起因する多くの非常に優れた性質を有するが、強い共有結合性に起因して自己拡散係数が非常に小さいために焼結性であり、体積拡散による焼結は期待できない。また、ダイヤモンドは高圧力下でのみ安定で（常温・常圧下では不安定）、圧力が不十分な場合には高温で黒鉛化するという問題も併せもち、助剤無添加で焼結するには、2440K（約2170℃）という非常に高い温度と同時に8.5GPa（85000 気圧）の超高圧が必要である。これらの条件は、いずれも極限的なものであり、工業的な材料の製造には不適当である。

そこで、黒鉛化を防止しつつ焼結体を得るため

特開昭64-17836(2)

に、従来は、コバルト(Co)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)など、ダイヤモンドに対して溶解作用をもつ金属をダイヤモンド粉体に体積で20%程度添加混合して、それを結合材とする焼結が、5~6PGa,1600℃以下程度の工業的に比較的容易に実現可能な圧力・温度領域内で行われている。

しかしながら、こうして得られる焼結体は、ダイヤモンド粒子間が主に低融点金属相で結合されているため、高温での金属の軟化に起因する機械的特性の劣化が著しい。また、焼結過程において、ダイヤモンドの溶解-再析出に伴う異常粒成長や溶解金属のプール形成により、焼結体の強度低下を招く原因にもなる。すなわち、上記溶解金属を助剤に用いる限り、前述の問題解決にはならない。

[発明が解決しようとする課題点]

本発明の目的は、適切な助剤の利用によりこのような問題を解決し、工業的に比較的容易に実現

可能な圧力・温度領域内で、黒鉛化を防止しつつ焼結体を形成する場合に、上述した高温での機械的特性の劣化や焼結体の強度低下が生じないようにしたダイヤモンド焼結体及びその製造法を得ることにある。

〔問題点を解決するための手段〕
上記目的を達成するための本発明のダイヤモンド焼結体は、体積で6~0.1%の周期律表第4a,5aまたは6a族の遷移金属、ホウ素、若しくはシリコンが均一にコーティングされたダイヤモンド原料粉体粒子を超高圧高温下で焼結せしめてなる焼結体により構成され、ダイヤモンドを体積で94~99.8%含有し、残部が上記コーティング材料の炭化物からなることを特徴とするものである。

また、本発明のダイヤモンド焼結体製造法は、ダイヤモンド原料粉体粒子表面に、物理的蒸気凝縮法(Physical Vapor Deposition法:以下、PVD法と略記する。)により周期律表第4a,5aま

たは6a族の遷移金属、ホウ素、若しくはシリコンを均一にコーティングし、これを粉末状で、若しくは型押成形後、ダイヤモンドの安定領域の超高圧高温下で焼結せしめることを特徴とするものである。

本発明についてさらに詳細に説明すると、本発明に係るダイヤモンド焼結体及び製造法においては、まず、前述した従来のダイヤモンド焼結体において用いられている溶解金属に代えて、周期律表第4a,5aまたは6a族の高融点遷移金属、ホウ素(B)、若しくはシリコン(Si)を用い、それをPVD法でダイヤモンド原料粉体粒子表面に対して体積で6~0.1%均一にコーティングしたうえで、粉末状若しくは型押成形した状態において、ダイヤモンドの安定領域の超高圧高温下で焼結せしめ、これらコーティング材料とダイヤモンドとの固相炭化反応を焼結の助けとするものである。すなわち、上記遷移金属、ホウ素またはシリコンからな

るコーティング材料は、それらが焼結過程において固相で炭化することにより、黒鉛化の抑制と焼結促進の効果を併せもち、高温でも機械的特性の低下の少ない新しいダイヤモンド焼結体を得られる。

[問題点を解決するための手段]

このダイヤモンド焼結体は、ダイヤモンドを体積で94~99.8%含有し、残部が上記遷移金属、ホウ素、またはシリコンの炭化物から成るものである。

ここで特記すべきことは、従来の溶解金属を用いた液相焼結と異り、固相で焼結するため、ダイヤモンド原料粉体粒子と、遷移金属、ホウ素またはシリコンとの均一混合が重要である。すなわち、遷移金属等の添加物粉体が凝集して塊状でダイヤモンド粉体粒子中に存在したり、偏在したりすると、黒鉛化防止や焼結促進に大きな効果が望めない。そのため、PVD法でダイヤモンド粉体粒子表面全体に均一にコーティングすることは、ダ

特開昭64-17836(3)

ダイヤモンド粉体粒子表面の黒鉛化の防止に効果的であるばかりでなく、結合材の効果が顕著に発揮できる点で有効である。この効果は、特に、本発明に特徴的な微量添加において著しい。

このような本発明によれば、例えば、ダイヤモンド原料粉体粒子へのタングステン(W)のスパッタリング蒸着法による添加量が体積で5%（添加重量から換算）で、かつ5.5 GPa、1500℃という焼結条件でも、高硬度なダイヤモンド焼結体が得られる。また、体積で0.1%の極微量添加においても添加効果が顕著に認められる。

このような特徴的なダイヤモンド焼結体を製造する場合には、例えば、ダイヤモンド原料粉体の適量を皿にとり、これに同族律表第4a, 5a, 6a族の遷移金属、またはホウ素(B)若しくはシリコン(Si)の適量を、PVD法（例えば、イオン・スパッタリング法など）により均一に被覆添加する。その被覆添加が行われたダイヤモンド原料粉体は、

が、前述金属を用いないので、安定領域より若干外れた条件でも差支えない。

【実施例】

以下に本発明の実施例を比較例と共に示す。

《実施例1》

粒径0~1 μmのダイヤモンド原料粉体約0.5 gに対し、タングステン(W)をPVD法により体積で0.85%被覆添加した。この粉体を、外径6 mm、高さ2 mmに型押成形し、これをジルコニウム(Zr)箔で包み、さらにその外側に窒化ホウ素(BN)成形体を配置した圧力媒体に埋込み、200℃、10⁻³ torrで一昼夜真空乾燥して、水分等の低沸点不純物を除去した。これをキュービック型超高压装置にセットし、先ず、室温で5.5 GPaまで昇圧し、その後1500℃に昇温し、30分保持後に降圧し、圧力を下げた。得られた焼結体の表面をダイヤモンドペーストで研磨し、走査型電子顕微鏡で観察した結果を第1図及び第2図に示している。

粉状で、若しくは常温において金型などで成形し、超高压装置を用いて高压・高温下で焼結する。超高压装置は、キュービック型、テトラ型、ガードル型、ベルト型など、いずれでも差支えない。

一例として、キュービック型超高压装置による成形について説明すると、まず、ダイヤモンド原料粉体をペレット状に型押成形し、これをジルコニウム(Zr)箔で包み、さらに窒化ホウ素(BN)成形体で囲って、その外側に加熱管ヒータを設置する。このヒータは、試料への耐熱性を考慮して、ヒータ中央部が凸となる段付構造のものが適しているが、焼結体への均熱性が保たれるものであれば、段付構造でなくてもよい。また、上記ヒータの外側には、700℃で3時間加熱処理することによって結晶水を除いたパイロフィライトが、固体圧力媒体として配置される。焼結のための圧力及び温度は、ダイヤモンド安定な領域が望ましい

第1図及び第2図中の白く見える部分がWを多く含むところであり、X線回折装置によりWCであることを確認している。すなわち、X線解析の結果、添加量の増加に伴いWCの回折ピークの増加と共にグラファイトの回折ピークが激減した。添加量が体積で5%では、グラファイトの回折ピークが消失しており、グラファイトの抑制効果が大きいことを確認することができた。

また、体積で0.85%添加したダイヤモンド原料粉体を5.5 GPa、1500℃、30分で焼結し、これをダイヤモンドペーストで研磨後、硬度を測定したところ、Hv(0.5/10)≒5200と高硬度であった。

一方、比較例として示す第3図及び第4図は、平均粒径0.89 μmのW粉体を体積で0.85%添加して充分湿式で混合し、それを乾燥後、上記実施例の場合と同様の方法で焼結して得た焼結体の組織である。この場合には、充分な混合にもかかわらず、10 μm位のW粉体の凝集塊が認められる。ま

特開昭64-17836(4)

た、この焼結体の硬度は、 $H_v(0.5/10) \approx 380.0$ で、PVD法に比して非常に低かった。

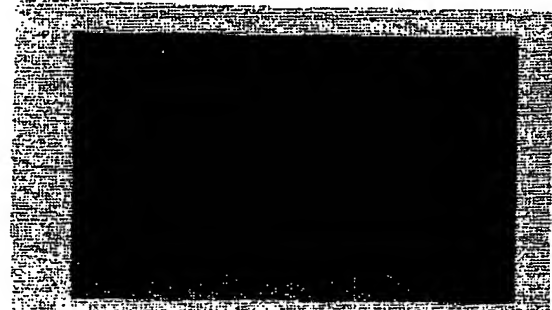
〔発明の効果〕

以上に詳述した本発明のダイヤモンド焼結体及びその製造法によれば、適切な助剤の利用により、工業的に比較的容易に実現可能な圧力・温度領域内で、黒鉛化を防止しつつ焼結体を形成できるばかりでなく、高温での機械的特性の劣化や焼結体の強度低下の生じないダイヤモンド焼結体の製造法を得ることができる。

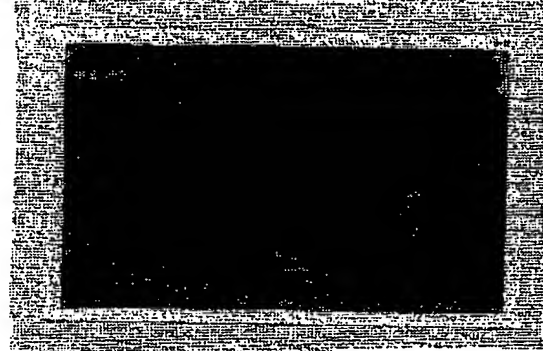
4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、本発明の焼結体の粒子構造を示す図面代用電子顕微鏡写真（第1図： $\times 250$ 、第2図： $\times 10000$ ）、第3図及び第4図は比較例の焼結体の粒子構造を示す図面代用電子顕微鏡写真（第3図： $\times 250$ 、第4図： $\times 10000$ ）である。

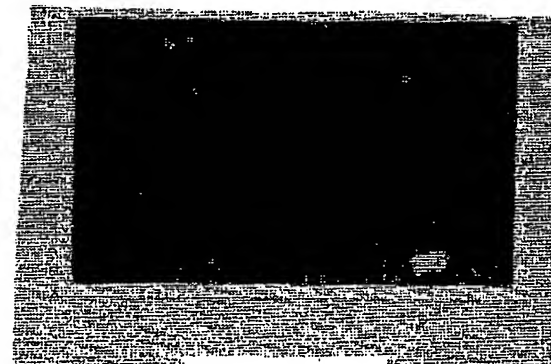
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

